

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06325765 A

(43) Date of publication of application: 25.11.94

(51) Int. Cl

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21) Application number: 05162958

(22) Date of filing: 30.06.93

(30) Priority:  
19.03.93 JP 05 60520  
03.03.93 JP 05 43058  
24.02.93 JP 05 35851  
02.10.92 JP 04265179  
29.07.92 JP 04202383

(71) Applicant: SEIKO INSTR INC SEIKO  
ELECTRONIC COMPONENTS LTD

(72) Inventor:  
TAWARA KENSUKE  
ISHIKAWA HIDEKI  
IWASAKI FUMIHARU  
YAHAGI SEIJI  
SAKATA AKIHITO  
SAKAI TSUGIO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY  
BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a new nonaqueous electrolytic secondary battery and its manufacture where the battery is of high voltage and high energy density, excellent in charge/ discharge characteristics, concurrently durable in cyclic life, and is high in reliability.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolytic secondary battery composed of a negative electrode, a positive electrode, and at least, of lithium ion conductive nonaqueous electrolyte, silicon oxide containing lithium or silicic acid salt is used as negative electrode active material. The lower silicon oxide is particularly

used, which is represented by a composition formula  $L_{ix}SiO_y$  (where,  $x > 0$ , and  $2 > y > 0$ ), and contains lithium. By this constitution, the secondary battery can thereby be obtained, in which negative electrode active material is low in potential, and is a base metal, charge/ discharge capacity is high in the potential area of low voltage of 0 to 1V in respect to lithium, moreover, voltage is high, and energy density is also high because polarization (internal resistance) is low at the time of charge/discharge. And furthermore, the battery is excellent in high amperage current charge/discharge characteristics, concurrently is less deteriorated by over charging/over discharging, is durable in cyclic life, and is high in reliability.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第2997741号

(P2997741)

(45)発行日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(24)登録日 平成11年11月5日(1999.11.5)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 4/58  
4/02  
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58  
4/02  
10/40

D  
Z

請求項の数15(全 18 頁)

(21)出願番号

特願平5-162958

(22)出願日

平成5年6月30日(1993.6.30)

(65)公開番号

特開平6-325765

(43)公開日

平成6年11月25日(1994.11.25)

審査請求日

平成8年12月27日(1996.12.27)

(31)優先権主張番号

特願平5-60520

(32)優先日

平成5年3月19日(1993.3.19)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(31)優先権主張番号

特願平5-43058

(32)優先日

平成5年3月3日(1993.3.3)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(31)優先権主張番号

特願平5-35851

(32)優先日

平成5年2月24日(1993.2.24)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(73)特許権者 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(73)特許権者 595071852

株式会社エスアイアイ・マイクロバーツ  
宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1

(72)発明者 田原 謙介

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1  
号 セイコー電子部品株式会社内

(72)発明者 石川 英樹

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1  
号 セイコー電子部品株式会社内

(74)代理人 100096286

弁理士 林 敬之助

審査官 植前 充司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池及びその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池において、負極活物質として、リチウムイオンを収蔵放出可能なケイ素の酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 負極活物質として用いる該ケイ素の酸化物中のケイ素と酸素の原子数の比を $1:y$ で表したとき、 $2 > y > 0$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 負極活物質として用いる該ケイ素の酸化物中のケイ素とリチウムと酸素の原子数の比を $1:x:y$ で表したとき、 $x > 0$ かつ $2 > y > 0$ であることを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 負極活物質として用いる該ケイ素の酸化

2

物が、ケイ酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 負極活物質として用いる該ケイ素の酸化物が、ケイ素及びリチウム以外の金属元素又は非金属元素をも含有することを特徴とする請求項1から4いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 負極活物質として用いる該ケイ素の酸化物が、非晶質であることを特徴とする請求項1から5いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

10 【請求項7】 正極活物質として、リチウムを含有する遷移金属の酸化物を用いたことを特徴とする請求項1から6いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 正極活物質として用いる該遷移金属の酸化物が、一般式 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_2$ で示され、但し、Mは遷移金属元素、a、bはそれぞれ $0 < a \leq 1$ 、 $1.5 < b \leq 0.8$

$5 \leq b \leq 1.3$  であることを特徴とする請求項7記載の非水電解質二次電池。

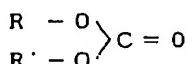
【請求項9】 正極活物質として用いる該遷移金属の酸化物が、一般式  $L_i a M_b L_c O_2$  で示され、但し、Mは遷移金属元素、Lはホウ素B及びケイ素Siの中から選ばれた1種以上の類金属元素であり、a, b, cはそれぞれ  $0 < a \leq 1.15, 0.85 \leq b + c \leq 1.3, 0 < c$  であることを特徴とする請求項7記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 正極活物質として用いる該遷移金属の \* 10

\*酸化物が、層状構造を有することを特徴とする請求項7から9いずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】 該非水電解質として、非水溶媒とリチウムイオンを含有する支持電解質とから少なくとも成り、エチレンカーボネートを含有する非水電解液を用いることを特徴とする請求項1から10いずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項12】 該非水電解質が、式  
【化1】



(式中R及びR'は、 $C_n H_{2n+1}$ で示されるアルキル基)

で表されるR・R'型アルキルカーボネートをも含有することを特徴とする請求項11に記載の非水電解質二次電池。

【請求項13】 該R・R'型アルキルカーボネートがジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートであることを特徴とする請求項12に記載の非水電解質二次電池。

【請求項14】 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質からなり、電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で、ケイ素の酸化物と、リチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り前記ケイ素の酸化物にリチウムイオンを収藏させてリチウムを含有するケイ素の酸化物からなる負極活物質を得る工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項15】 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質からなり、ケイ素もしくはケイ素化合物と、リチウムもしくはリチウム化合物を混合する工程と、これら混合物を加熱してリチウムイオンを収藏放出可能なリチウム含有ケイ素酸化物を合成する工程と、該リチウム含有ケイ素酸化物を負極活物質とした前期負極を製造する工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムを吸収放出可能な物質を負極活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いる非水電解質二次電池に関するものであり、特に、高電圧、高エネルギー密度で且つ充放電特性が優れ、サイクル寿命が長く、信頼性の高い新規な二次電池を提供する新規な負極活物質及びそれに適した電解質と正極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 負極活物質としてリチウムを用いる非水電解質電池は、高電圧、高エネルギー密度で、かつ自己放電が小さく長期信頼性に優れる等々の利点により、一次電池としてはメモリーバックアップ用、カメラ用等の電源として既に広く用いられている。しかしながら、近年携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い、電源としての電池に対し大電流出力を要求する機器が多種多様に出現し、経済性と機器の小型軽量化の観点から、再充放電可能で、かつ高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。このため、高エネルギー密度を有する前記非水電解質電池の二次電池化を進める研究開発が活発に行われ、一部実用化されているが、エネルギー密度、充放電サイクル寿命、信頼性等々まだまだ不十分である。

【0003】 従来、この種の二次電池の正極を構成する正極活物質としては、充放電反応の形態に依り下記の3種のタイプのものが見い出されている。第1のタイプは、 $TiS_2$ ,  $MoS_2$ ,  $NbSe_3$  等の金属カルコゲン化物や、 $MnO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Li_xCoO_2$ ,  $Li_xNiO_2$ ,  $Li_xMn_2O_4$  等の金属酸化物等々の様に、結晶の層間や格子位置又は格子間隙間にリチウムイオン(カチオン)のみがインターラーション、デインターラーション反応等に依り出入りするタイプ。第2のタイプは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン等の導電性高分子の様な、主としてアニオンのみが安定にドープ、脱ドープ反応に依り出入りするタイプ。第3のタイプは、グラファイト層間化合物やポリアセレン等の導電性高分子等々の様な、リチウムカチオンとアニオンが共に出入り可能なタイプ(インターラーション、デインターラーション又はドープ、脱ドープ等)である。

【0004】一方、この種の電池の負極を構成する負極活物質としては、金属リチウムを単独で用いた場合が電極電位が最も卑であるため、上記の様な正極活物質を用いた正極と組み合わせた電池としての出力電圧が最も高く、エネルギー密度も高く好ましいが、充放電に伴い負極上にデンドライトや不働体化合物が生成し、充放電による劣化が大きく、サイクル寿命が短いという問題があった。この問題を解決するため、負極活物質として

(1) リチウムとA<sub>1</sub>, Zn, Sn, Pb, Bi, Cd等の他金属との合金、(2) WO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiS<sub>2</sub>等の無機化合物やグラファイト、有機物を焼成して得られる炭素質材料等々の結晶構造中にリチウムイオンを吸蔵させた層間化合物あるいは挿入化合物、(3) リチウムイオンをドープしたポリアセレンやポリアセチレン等の導電性高分子等々のリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いることが提案されている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし乍、一般に、負極活物質として上記の様な金属リチウム以外のリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いた負極と、前記の様な正極活物質を用いた正極とを組合せて電池を構成した場合には、これらの負極活物質の電極電位が金属リチウムの電極電位より貴であるため、電池の作動電圧が負極活物質として金属リチウムを単独で用いた場合よりかなり低下するという欠点がある。例えば、リチウムとA<sub>1</sub>, Zn, Pb, Sn, Bi, Cd等の合金を用いる場合には0.2~0.8V、炭素ーリチウム層間化合物では0~1V、MoO<sub>2</sub>やWO<sub>2</sub>等のリチウムイオン挿入化合物では0.5~1.5V作動電圧が低下する。

【0006】又、リチウム以外の元素も負極構成要素となるため、体積当り及び重量当りの容量及びエネルギー密度が著しく低下する。更に、上記の(1)のリチウムと他金属との合金を用いた場合には、充放電時のリチウムの利用効率が低く、且つ充放電の繰り返しにより電極にクラックが発生し割れを生じる等のためサイクル寿命が短いという問題があり、(2)のリチウム層間化合物又は挿入化合物の場合には、過充放電により結晶構造の崩壊や不可逆物質の生成等の劣化があり、又電極電位が高い(貴な)ものが多いため、これを用いた電池の出力電圧が低いという欠点があり、(3)の導電性高分子の場合には、充放電容量、特に体積当りの充放電容量が小さいという問題がある。

【0007】このため、高電圧、高エネルギー密度で、且つ充放電特性が優れ、サイクル寿命の長い二次電池を得るために、リチウムに対する電極電位が低く(卑な)、充放電時のリチウムイオンの吸蔵放出に依る結晶構造の崩壊や不可逆物質の生成等の劣化が無く、かつ可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち有効充放電容量のより大きい負極活物質が必要である。

【0008】一方、上記の正極活物質に於て、第1のタ

イプは、一般にエネルギー密度は大きいが、過充電や過放電すると結晶の崩壊や不可逆物質の生成等による劣化が大きいという欠点がある。又、第2、第3のタイプでは、逆に充放電容量特に体積当たりの充放電容量及びエネルギー密度が小さいという欠点がある。

【0009】このため、過充電特性及び過放電特性が優れ、かつ高容量、高エネルギー密度の二次電池を得るためにには過充電過放電に依る結晶の崩壊や不可逆物質の生成が無く、かつ可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量のより大きい正極活物質が必要である。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の様な課題を解決するため、この種の電池の負極活物質として、リチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩から成る新規なリチウムイオン吸蔵放出可能物質を用いることを提起するものである。即ち、ケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩の結晶構造中または非晶質構造内にリチウムを含有し、非水電解質中で電気化学反応によりリチウムイオンを吸蔵及び放出可能なりチウムとケイ素の複合酸化物を用いる。この複合酸化物中でのリチウムの状態は主としてイオンであることが好ましいが必ずしも限定されない。

【0011】本発明電池の負極活物質として用いられるリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩の好ましい製造方法としては、下記の2種類の方法が上げられるが、これらに限定はされない。第1の方法は、リチウムとケイ素及び他の金属元素または非金属元素等の各々の単体又はその化合物を所定のモル比で混合し、空気中または酸素を有する雰囲気中で加熱して合成する方法である。出発原料となるリチウムとケイ素及び他の金属元素または非金属元素のそれぞれの化合物としては、各々の酸化物、水酸化物、あるいは炭酸塩、硝酸塩等の塩あるいは有機化合物等々の空気中又は酸素を有する雰囲気中で加熱して酸化物を生成する化合物であれば良い。

【0012】リチウムとケイ素の各々の化合物として各々の酸化物、水酸化物又はその他の酸素を有する化合物を用いる場合には、不活性雰囲気中や真空中等の非酸化性雰囲気中或いは酸素量を規制した雰囲気中で加熱合成することも可能である。これらの出発原料の中で、リチウムの化合物としては酸化リチウムLi<sub>2</sub>O、過酸化リチウムLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、水酸化リチウムLiOH、炭酸リチウムLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、硝酸リチウムLiNO<sub>3</sub>等々、ケイ素の化合物としては二酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>や一酸化ケイ素SiO等の酸化ケイ素及びそれらの水和物やオルトケイ酸H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、メタケイ酸H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、メタニケイ酸H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びその他の宿合ケイ酸等のケイ酸等々が、加熱により容易に分解し酸化物を生成し易く且つ固溶し易いので特に好ましい。

【0013】又、これらの出発原料を水やアルコール、

グリセリン等の溶媒に溶解もしくは分散し、溶液中で均一に混合又は／及び反応させた後、乾燥し、上記の加熱処理を行うことも出来る。特に、水酸化リチウムの水溶液に上記の様なケイ酸もしくは酸化ケイ素またはそれらの水溶液を所定量加えて溶解し、反応させた物を乾燥脱水後、上記の加熱処理する方法に依れば、より均一な生成物がより低温の加熱処理で得られる利点がある。加熱温度は、出発原料と加熱雰囲気に依っても異なるが、通常400°C以上で合成が可能であり、好ましくは800°C以上、より好ましくは1100°C以上の温度がよい。この様なリチウムの化合物とケイ素の化合物との混合物の加熱処理に依って得られるリチウムを含有するケイ素の酸化物の例を上げると  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}$  等の各種のケイ酸リチウム及びそれらの縮合物等や、又、これらの化学量論組成のものに対しリチウムが過剰又は不足した非化学量論組成のもの等々が上げられる。

【0014】又、出発原料にケイ素の化合物として前記の様な各種のケイ酸を用いた場合やリチウム化合物として水酸化リチウム等を用いた場合には、加熱処理により水素が完全には脱離せず、熱処理後の生成物中に一部残り、リチウムと水素が共存することも可能であり、本発明に含まれる。更に、リチウムもしくはその化合物とともに、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等の他のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属及び／又は鉄、ニッケル、マンガン、バナジウム、チタン、鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、ホウ素、リン等々のその他の金属または非金属元素の単体もしくはこれらの化合物等をも加えてケイ素もしくはその化合物と混合し加熱処理することにより、これらのリチウム以外の金属イオンもしくは非金属をリチウムイオン及びケイ素と共に共存させることもでき、これらの場合も本発明に含まれる。

【0015】この様にして得られたリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩は、これをそのままもしくは必要により粉碎整粒や造粒等の加工を施した後に負極活物質として用いることが出来るし、又、下記の第2の方法と同様に、このリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り、このリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩に更にリチウムイオンを吸蔵させるか、又は逆にこのリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩からリチウムイオンを放出させることにより、リチウム量を増加又は減少させたものを負極活物質として用いても良い。

【0016】第2の方法は、二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  や一酸化ケイ素  $\text{SiO}$  等のケイ素の酸化物もしくは  $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{MgSiO}_3$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  等のケイ酸塩とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的

反応に依りケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩にリチウムイオンを吸蔵させてリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩を得る方法である。ケイ酸塩としては、上記の第一の方法に依って得られる人工合成のものの他、鉱物から得られる各種のケイ酸塩も用いることが出来る。

【0017】又、電気化学的反応に用いる為のリチウムを含有する物質としては、例えば、前述の従来の技術の項で上げた正極活物質又は負極活物質等に用いられる様なリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を用いることが出来る。このケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩への電気化学的反応に依るリチウムイオンの吸蔵は、電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で行うことが出来、具体的には次の様にして行うことが出来る。

【0018】即ち、(1) 該ケイ素の酸化物もしくは該ケイ酸塩又はそれらと導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形したものを一方の電極(作用極)とし、金属リチウム又はリチウムを含有する物質をもう一方の電極(対極)としてリチウムイオン導電性の非水電解質に接して両電極を対向させて電気化学セルを構成し、作用極がカソード反応をする方向に適当な電流で通電し電気化学的にリチウムイオンを該ケイ素の酸化物もしくは該ケイ酸塩に吸蔵させる。得られた該作用極をそのまま負極として又は負極を構成する負極活物質として用いて非水電解質二次電池を構成する。

【0019】(2) 該ケイ素の酸化物もしくは該ケイ酸塩又はそれらと導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形し、これにリチウムもしくはリチウムの合金等を圧着してもしくは接触させて積層電極としたものを負極として非水電解質二次電池に組み込む。電池内でこの積層電極が電解質に触れることにより一種の局部電池を形成し自己放電し電気化学的にリチウムがケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩に吸蔵される方法。

【0020】(3) 該ケイ素の酸化物もしくは該ケイ酸塩を負極活物質とし、リチウムを含有しリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を正極活物質として用いた非水電解質二次電池を構成する。電池として使用時に充電を行うことにより正極から放出されたリチウムイオンが該ケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩に吸蔵される方法。

【0021】この様にして得られるリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩を負極活物質として用いる。本発明者等は、又、上記のリチウムを含有するケイ素の酸化物の化学組成、特にケイ素原子数に対する酸素原子数の比が非水電解質中の電気化学的リチウムイオンの吸蔵及び放出の性能即ち充放電性能に対して著しい影響を有することを見いだした。

【0022】ケイ素の酸化物としては、二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  が最も安定であり石英結晶や非晶質シリカ(ガラス)等々の形でよく知られている。このケイ素原子数に

対する酸素原子数の比が2もしくはそれ以上である二酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ やケイ酸リチウム $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 等よりも酸素原子数の比の小さいケイ素の低級酸化物又はそれらのリチウム含有化合物 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ （但し、 $x \geq 0$ 、 $2 > y > 0$ ）の方が、非水電解質中において電気化学的にリチウムイオンを吸蔵及び放出することが出来る量即ち充放電容量が著しく大きく、且つその電位がリチウムメタルに対し1.0V以下の卑な領域の充放電容量が著しく大きく、負極活物質としてより優れていることが分かった。特に、非晶質構造を有するケイ素の該低級酸化物又はそれらのリチウム含有化合物が、充放電容量が大きく、且つ充放電の繰り返し（サイクル）や過充放電に依る劣化が小さくより優れていることが分かった。

【0023】これらの事実に基づき、本発明は、更に、この種の電池の負極活物質として、より好ましくは、組成式が $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ （但し、 $x \geq 0$ 、 $2 > y > 0$ ）で示され、リチウムを含有するケイ素の酸化物から成る新規なリチウムイオン吸蔵放出可能物質を用いることを提起するものである。即ち、ケイ素原子数に対する酸素原子数の比yが2未満であり且つ0より大きい組成を有する酸化物であり、その結晶構造中、より好ましくは非晶質構造中にリチウムを含有し、非水電解質中で電気化学反応によりリチウムイオンを吸蔵及び放出可能なケイ素の低級酸化物を用いる。この酸化物中でのリチウムの状態は主としてイオンであることが好ましいが必ずしも限定はされない。

【0024】本発明電池の負極活物質として用いられるリチウムを含有する該ケイ素の低級酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ （但し、 $x \geq 0$ 、 $2 > y > 0$ ）の好ましい製造方法としては、下記の2種類の方法が上げられるが、これらに限定はされない。第1の方法は、予めリチウムを含有しないケイ素の低級酸化物 $\text{SiO}_y$ （但し、 $2 > y > 0$ ）を合成し、得られたケイ素の低級酸化物 $\text{SiO}_y$ とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り、該ケイ素の低級酸化物 $\text{SiO}_y$ にリチウムイオンを吸蔵させて、リチウムを含有するケイ素の低級酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ を得る方法である。この様なケイ素の低級酸化物 $\text{SiO}_y$ としては、 $\text{SiO}_{1.5}$ （ $\text{Si}_2\text{O}_3$ ）、 $\text{SiO}_{1.33}$ （ $\text{Si}_3\text{O}_4$ ）、 $\text{SiO}$ 及び $\text{SiO}_{0.5}$ （ $\text{Si}_2\text{O}$ ）等々の化学量論組成のものの他、yが0より大きく2未満の任意の組成のものでよい。

【0025】又、これらのケイ素の低級酸化物 $\text{SiO}_y$ は、下記のような種々の公知の方法に依り製造することが出来る。即ち、（1）二酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ とケイ素 $\text{Si}$ とを所定のモル比で混合し非酸化性雰囲気中又は真空中で加熱する方法、（2）二酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ を水素 $\text{H}_2$ 等の還元性ガス中で加熱して所定量還元する方法、（3）二酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ を所定量の炭素Cや金属等と混合し、加熱して所定量還元する方法、（4）ケイ素 $\text{Si}$ を酸素ガス又は酸化物と加熱して所定量酸化す

る方法、（5）シラン $\text{SiH}_4$ 等のケイ素化合物ガスと酸素 $\text{O}_2$ の混合ガスを加熱反応又はプラズマ分解反応させるCVD法又はプラズマCVD法等々である。

【0026】一方、電気化学的反応に用いる為のリチウムを含有する物質としては、例えば、前述の従来の技術の項で上げた正極活物質又は負極活物質等に用いられる様なリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を用いることが出来る。このケイ素の低級酸化物 $\text{SiO}_y$ への電気化学的反応に依るリチウムイオンの吸蔵は、電池組立後10電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で行うことが出来、具体的には次の様にして行うことが出来る。

【0027】即ち、（1）該ケイ素の低級酸化物又はそれらと導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形したものを一方の電極（作用極）とし、金属リチウム又はリチウムを含有する物質をもう一方の電極（対極）としてリチウムイオン導電性の非水電解質に接して両電極を対向させて電気化学セルを構成し、作用極がカソード反応をする方向に適当な電流で通電し電気化学的にリチウムイオンを該ケイ素の低級酸化物に吸蔵させる。得られた該作用極をそのまま負極として又は負極を構成する負極活物質として用いて非水電解質二次電池を構成する。

【0028】（2）該ケイ素の低級酸化物又はそれらと導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形し、これにリチウムもしくはリチウムの合金等を圧着してもしくは接触させて積層電極としたものを負極として非水電解質二次電池に組み込む。電池内でこの積層電極が電解質に触れることにより一種の局部電池を形成し、自己放電し電気化学的にリチウムが該ケイ素の低級酸化物に吸蔵される方法。

【0029】（3）該ケイ素の低級酸化物を負極活物質とし、リチウムを含有しリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を正極活物質として用いた非水電解質二次電池を構成する。電池として使用時に充電を行うことにより正極から放出されたリチウムイオンが該ケイ素の低級酸化物に吸蔵される方法。

【0030】第2の方法は、リチウムとケイ素の各々の単体又はそれらの化合物を所定のモル比で混合し、非酸化性雰囲気中または酸素を規制した雰囲気中で加熱して合成する方法である。出発原料となるリチウムとケイ素のそれぞれの化合物としては、各々の酸化物、水酸化物、あるいは炭酸塩、硝酸塩等の塩あるいは有機化合物等々の非酸化性雰囲気中で加熱して酸化物を生成する化合物が良い。特に、ケイ素の化合物として上記の第1の方法で示したケイ素の低級酸化物 $\text{SiO}_y$ を用い、それらとリチウムもしくはリチウムの酸素を有する化合物とを混合し、不活性雰囲気中又は真空中で加熱する方法が制御が容易で製造し易く、且つ充放電特性の優れたものが得られるので好ましい。

【0031】又、これらの出発原料を水やアルコール、グリセリン等の溶媒に溶解もしくは分散し、溶液中で均一に混合又は／及び反応させた後、乾燥し、上記の加熱処理を行うことも出来る。特に、水酸化リチウムの水溶液にケイ素または上記のケイ素の低級酸化物又はそれらの分散液もしくは水溶液を所定量加えて混合し、反応させた物を乾燥脱水後、上記の加熱処理する方法に依れば、より均一な生成物がより低温の加熱処理で得られる利点がある。加熱温度は、出発原料と加熱雰囲気に依っても異なるが、通常400°C以上で合成が可能であり、一方800°C以上の温度ではケイ素Siと二酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>に不均化反応する場合があるため400~800°Cの温度が好ましい。

【0032】又、出発原料にケイ素の化合物として水素を有する各種のケイ酸を用いた場合やリチウム化合物として水酸化リチウム等を用いた場合には、加熱処理により水素が完全には脱離せず、熱処理後の生成物中に一部残り、リチウムと水素が共存することも可能であり、本発明に含まれる。更に、リチウムもしくはその化合物及びケイ素もしくはその化合物と共に、少量のナトリウム、カリウム、ルビジウム等の他のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属及び／又は鉄、ニッケル、マンガン、バナジウム、チタン、鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、ホウ素、リン等々のその他の金属または非金属元素の単体もしくはそれらの化合物等をも加えて混合し加熱処理することにより、少量のこれらのリチウム以外の金属もしくは非金属をリチウム及びケイ素と共に存させることもでき、これらの場合も本発明に含まれる。

【0033】この様にして得られたリチウムを含有するケイ素の低級酸化物は、これをそのままもしくは必要により粉碎整粒や造粒等の加工を施した後に負極活物質として用いることが出来るし、又、上記の第1の方法と同様に、このリチウムを含有するケイ素の低級酸化物とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り、このリチウムを含有するケイ素の低級酸化物に更にリチウムイオンを吸収させるか、又は逆にこのリチウムを含有するケイ素の低級酸化物からリチウムイオンを放出させることにより、リチウム量を増加又は減少させたものを負極活物質として用いても良い。

【0034】この様にして得られるリチウムを含有するケイ素の低級酸化物Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>を負極活物質として用いる。一方正極活物質としては、前述の様にTiS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>3</sub>等の金属カルコゲン化物や、MnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等の金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレンポリアセン等の導電性高分子、及びグラファイト層間化合物等々のリチウムイオン及び／又はアニオンを吸収放出可能な各種の物質を用いることが出来る。本発明のリチウムを含

有するケイ素の酸化物、特に低級酸化物Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>を負極活物質とする負極は、金属リチウムに対する電極電位が低く（卑）且つ1V以下の卑な領域の充放電容量が著しく大きいという利点を有している為、前述の金属酸化物や金属カルコゲン化物等々の様な金属リチウムに対する電極電位が2V以上、より好ましくはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>やLi<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等々の様な3Vないし4V以上の高電位を有する（貴な）活物質を用いた正極と組み合わせることに依り、より高電圧高エネルギー密度でかつ充放電特性の優れた二次電池が得られるという利点を有する。

【0035】特に、本発明に依るリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩から成る負極活物質を用いた負極と共に、組成式がLi<sub>a</sub>M<sub>b</sub>L<sub>c</sub>O<sub>2</sub>で示され、但し、Mは遷移金属元素、Lはホウ素B及びケイ素Siの中から選ばれた1種以上の類金属元素であり、a, b, cはそれぞれ0<a≤1.15, 0.85≤b+c≤1.3, 0≤cであり、リチウムを含有し層状構造を有する複合酸化物から成る正極活物質を用いた正極と組み合わせて用いた場合には、特に高エネルギー密度で充放電特性が優れるとともに過充電過放電に依る劣化が小さくサイクル寿命の長い二次電池が得られるので特に好ましい。

【0036】本発明電池の正極活物質として用いられる該複合酸化物Li<sub>a</sub>M<sub>b</sub>L<sub>c</sub>O<sub>2</sub>は次のようにして合成することが出来る。即ち、リチウムLi、遷移金属M及び元素Lの各単体または各々の酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩、硝酸塩などの塩を所定比で混合し、空気中または酸素を有する雰囲気中600°C以上の温度、好ましくは

30 700~900°Cの温度で加熱焼成することに依って得られる。Li、M及びL等の供給源としてそれらの酸化物、または、酸素を有する化合物を用いる場合には、不活性雰囲気中で加熱合成することも可能である。加熱時間は、通常4~50時間で十分であるが、合成反応を促進し、均一性を高めるため、焼成、冷却、粉碎混合のプロセスを数回繰り返すことが有効である。

【0037】組成式Li<sub>a</sub>M<sub>b</sub>L<sub>c</sub>O<sub>2</sub>に於て、Li量aは上記の加熱合成に於いては定比組成a=1が標準であるが、±1.5%程度の不定比組成も可能であり、又、電気40 化学的なインターカレーション、デインターフィーリング等により0<a≤1.15が可能である。遷移金属Mとしては、Co, Ni, Fe, Mn, Cr, V等が好ましく、特にCo, Niが充放電特性が優れており好ましい。ホウ素及び／又はケイ素の量c及び遷移金属M量bとしては、0<cかつ0.85≤b+c≤1.3において充放電時の分極（内部抵抗）の低減、サイクル特性向上等への効果が顕著であり好ましい。一方、各サイクル毎の充放電容量は、ホウ素及び／又はケイ素の量cが多過ぎると逆に低下し、0<c≤0.5において最大となるため、この範囲が特に好ましい。

【0038】又、電解質としては、アーブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォーメイト、1, 2-ジメトキシンエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルフルムアミド等の有機溶媒の単独又は混合溶媒に支持電解質としてLiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>等のリチウムイオン解離性塩を溶解した非水(有機)電解液、ポリエチレンオキシドやポリフオスファゼン架橋体等の高分子に前記リチウム塩を固溶させた高分子固体電解質あるいはLi<sub>3</sub>N, LiI等の無機固体電解質等々のリチウムイオン導電性の非水電解質を用いることが出来る。

【0039】しかし乍、本発明によるリチウムを含有するケイ素の酸化物、特にケイ素の低級酸化物Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>を負極活物質とし、上記のような非水電解液を用いて非水電解質二次電池を構成すると、用いる非水電解液の種類により充電容量と放電容量の差すなわち容量ロスが著しく異なり、充放電効率が著しく異なるため、充放電の繰り返しによる放電容量の低下、従ってサイクル寿命が著しく異なることが分かった。この主原因は、後述の実施例において詳細に説明するが、充電時にリチウムを含有する該ケイ素の酸化物、特にケイ素の低級酸化物Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>を活物質とする負極において非水電解液が分解してガスを発生し、非水電解液が劣化し内部抵抗が増加するためである事が明らかになった。この電解液の分解に依るガス発生は電池の内圧を高め、甚だしい場合には電池を膨らませ、破裂に至らしめることがあるため、安全面においても重要な問題である。この様な電池を実際に電子機器等に搭載して使用すると、電子機器の破損にもつながる。

【0040】一般に、非水電解液も、安定な領域外の高電位あるいは低電位が印加されると電気化学的な反応により酸化・還元される。これにより電解液が分解・劣化し、電池として用いた場合には電池の劣化や充放電サイクル寿命の低下につながる。特に本発明のLi<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>(0≤x, 0<y<2)で示されるリチウムを含有するケイ素の低級酸化物を負極活物質として用いた場合には、充放電の繰り返しによる活物質そのものの劣化よりも、非水電解液の劣化や分解により発生したガスの蓄積による電池の内部抵抗の増加等がその電池の性能劣化を引き起す。また前述した容量ロスも大きく、活物質の持つ高い充放電容量特性を十分に活かす事ができない。

【0041】本発明は又、上記の様な問題点を解決するため、負極活物質としてリチウムを含有するケイ素の酸化物、特にLi<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>(0≤x, 0<y<2)で示される低級酸化物を用いる二次電池において、エチレンカーボネート(EC)を含有する非水電解液を用いる事を提案するものである。ECは凝固点が高いため、電解液の全溶媒に対して体積比で80%以下にする事が望ま

しい。また、ECは高粘度溶媒であるので、よりイオン導電性を高め、さらに安定化するために化1で表されるR·R'型アルキルカーボネート(R=R'も含む)をも含有する事が望ましい。R及びR'はC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>で示されるアルキル基で、n=1, 2, 3, 4, 5の場合に特にイオン導電性が高く、低粘度であり好ましい。中でも、化1中のR及びR'がメチル基(n=1)やエチル基(n=2)である、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)やメチルエチルカーボネート等がより好ましい。さらに、ECと化1で表されるR·R'型アルキルカーボネートで該電解液の溶媒を構成する事が望ましく、ECとR·R'型アルキルカーボネートの混合比が体積比約1:1においてイオン導電率が最大となるため、混合比は体積比約3:1~1:3とすることが特に好ましい。

【0042】また、電解液中の支持電解質としては前述した通り、溶媒中でLi<sup>+</sup>イオンを解離する塩で負極・正極と直接化学反応しないものであれば良いが、例えばLiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N等が良い。

#### 【0043】

【作用】本発明のリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩を負極活物質とする負極は、非水電解質中に於て金属リチウムに対し少なくとも0~3Vの電極電位の範囲で安定に繰り返しリチウムイオンを吸蔵放出することが出来、この様な電極反応により繰り返し充放電可能な二次電池の負極として用いることが出来る。特にリチウム基準極(金属リチウム)に対し0~1Vの卑な電位領域において、安定にリチウムイオンを吸蔵放出し繰り返し充放電できる高容量の充放電領域を有する。又、従来この種の電池の負極活物質として用いられてきたグラファイト等の炭素質材料に比べ可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち有効充放電容量が著しく大きく、かつ充放電の分極が小さいため、大電流での充放電が可能であり、更に過充電過放電による不可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命の長い二次電池を得ることが出来る。

【0044】特に、ケイ素原子数に対する酸素原子数の比yが2未満の組成を有するケイ素の低級酸化物Li<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub>(但し、x≥0, 2>y>0)を用いた場合には、ケイ素原子数に対する酸素原子数の比yが2以上のケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩等を用いた場合に比べ可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち有効充放電容量が著しく大きく、特に充放電特性が優れた二次電池を得ることが出来る。

【0045】更に、本発明に依るリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩から成る負極活物質においては、リチウムメタルの融点(約180°C)以下の温度でのリチウムイオンの吸蔵及び放出反応による電池反応速度が充分大きいため、室温もしくは常温作動型の非

水電解質二次電池に特に適する。

【0046】この様に優れた充放電特性が得られる理由は必ずしも明らかではないが、次の様に推定される。即ち、本発明による新規な負極活物質であるリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩は、共有結合性の強いケイ素原子と酸素原子がケイ素原子を中心に酸素原子が配位した基本構造が連なって骨格構造をなす鎖状構造、層状構造又は3次元網目構造等々を形成しており、この様な構造中でのリチウムイオンの移動度が高く、且つ、リチウムイオンを吸蔵できるサイトが多いためリチウムイオンの吸蔵放出が容易である為と推定される。

【0047】又、ケイ素原子数に対する酸素原子数の比yが2以上のケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩においてはケイ素原子と4個の酸素原子が結合した四面体が連なった骨格構造をし、逆にyが0の $L_{ix}Si$ においてはケイ素同志の結合のみからなる骨格構造をしているのに對し、リチウムを含有するケイ素の低級酸化物 $L_{ix}SiO_y$ （但し、 $x \geq 0, 2 > y > 0$ ）は、ケイ素原子と酸素原子の結合の他ケイ素原子どうしの結合を有する骨格構造を形成しており、特にこの様な構造中でのリチウムイオンの移動度が高く、且つ、リチウムイオンを吸蔵できるサイトが非常に多いためリチウムイオンの吸蔵放出が容易である為と推定される。

【0048】一方、正極活物質として用いられる複合酸化物 $L_{ia}M_bL_cO_2$ は、金属リチウムに対する電極電位が約4Vもしくはそれ以上の高電位を有し、かつ少なくとも $0 < a \leq 1, 1.5$ の間で $L_i$ イオンのインターパーレーション、デインターカレーションによる可逆的な充放電が可能であり、かつ過充電過放電による劣化が小さく、優れたサイクル特性を有する。特にB及び/又はSiの含有量cが $0.05 \leq c < 0.5$ において分極が小さく、かつサイクル特性が優れている。この様に優れた充放電特性が得られる理由は必ずしも明らかではないが、次のように推定される。即ち、本発明による正極活物質 $L_{ia}M_bL_cO_2$ は、B及びSiを含有しない $\alpha-NaCrO_2$ 型の層状構造の酸化物 $L_{ia}M_bO_2$ の遷移金属元素Mの一部がB又はSiで置換された $\alpha-NaCrO_2$ 型に類似の骨格構造をしている。但し、B原子及びSi原子は又、結晶の格子間隙間や $L_i$ サイト（ $L_i$ と置換）にも存在し得る。いずれにせよ、B又はSiの存在により、結晶構造及び電子構造が変化するため、 $L_i$ イオン導電性が高まり、且つリチウムイオンの吸蔵放出が容易になる為であると推定される。

【0049】このため、これらの本発明による負極活物質と正極活物質とを組み合わせて用いた電池は、約4Vの高い作動電圧を有し、可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち充放電容量が著しく大きく、かつ充放電の分極が小さいため、大電流での充放電が可能であり、更に過充電過放電による活物質の分解や結晶崩壊等

の劣化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命が長い等々、特に優れた性能を有する。

【0050】又、リチウムを含有するケイ素の酸化物を負極活物質として用いる本発明の非水電解質二次電池において、電解質としてECや化1で表されるR・R'型アルキルカーボネートを含有する非水電解液を用いる事により、充放電時の電解液の分解やガス発生等による劣化を著しく抑制する事が出来る。即ち、従来、この種の非水電解質二次電池において最も一般的に用いられてきたPCに支持電解質として $LiClO_4$ や $LiPF_6$ 等を溶解した非水電解液を、上記のリチウムを含有したケイ素の酸化物、特にケイ素の低級酸化物 $Li_xSiO_y$ （ $0 < y < 2$ ）を負極活物質とする電池に用いた場合には、充電時に電解液の分解により激しくガスが発生し、充放電の繰り返しによる放電容量の低下が著しいのに対し、ECを含有した電解液、特にECとDEC又はDMCの混合溶媒に支持電解質として $LiClO_4$ や $LiPF_6$ 等を溶解した電解液を用いた場合には、電解液の分解やガス発生が起こらない。これにより充放電時の容量ロスが著しく低減され、充放電効率が著しく向上し、負極及び正極の活物質本来の高容量密度を活かした、高電圧、高エネルギーで且つサイクル寿命が長く信頼性の高い電池を得る事ができる。

【0051】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

### 【0052】

【実施例】図1は、以下の実施例に於て、本発明に依る非水電解質二次電池の負極活物質の性能評価に用いたテストセルの一例を示すコイン型電池の断面図である。図30において、1は対極端子を兼ねる対極ケースであり、外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の板を絞り加工したものである。2はステンレス鋼製のネットから成る対極集電体であり対極ケース1にスポット溶接されている。対極3は、所定厚みのアルミニウム板を直径1.5mmに打ち抜き、対極集電体2に固着し、その上に所定厚みのリチウムフオイルを直径1.4mmに打ち抜いたものを圧着したものである。7は外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の作用極ケースであり、作用極端子を兼ねている。5は後述の本発明に依る活物質又は従来法に依る比較活物質を用いて構成された作用極であり、6はステンレス鋼製のネット又は炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる作用極集電体であり、作用極5と作用極ケース7とを電気的に接続している。4はポリプロピレンの多孔質フィルムからなるセパレータであり、電解液が含浸されている。8はポリプロピレンを主体とするガスケットであり、対極ケース1と作用極ケース7の間に介在し、対極と作用極との間の電気的絶縁性を保つと同時に、作用極ケース開口部が内側に折り曲げられカシメられることに依って、電池内容物を密封、封止している。電池の大きさは、外径20mm、厚さ1.

6 mmであった。

【0053】(実施例1) 本実施例の作用極5を次の様にして作製した。市販のメタケイ酸リチウムLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>を自動乳鉢により粒径53μm以下に粉碎整粒したものを本発明に依る活物質aとし、これに導電剤としてグラファイトを、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂等を重量比30:65:5の割合で混合して作用極合剤とし、次にこの作用極合剤をステンレス鋼製のネットからなる作用極集電体6と共に2ton/cm<sup>2</sup>で直径15mm厚さ0.5mmのペレットに加圧成形した後、200°Cで10時間減圧加熱乾燥したものを作用極とした。

【0054】又、比較のため、上記の本発明に依る活物質aの代わりに、上記の導電剤に用いたと同じグラファイトを活物質(活物質rと略記)として用いた他は、上記の本発明の作用極の場合と同様にして、同様な電極(比較用作用極)を作成した。電解液はプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの体積比1:1混合溶媒に過塩素酸リチウムLiClO<sub>4</sub>を1モル/1溶解したものを用いた。

【0055】この様にして作製された電池は、室温で1週間放置エージングされた後、後述の充放電試験が行われた。このエージングによって、対極のリチウムーアルミニウム積層電極は電池内で非水電解液に触れることにより十分合金化が進行し、リチウムフォイルは実質的に全てLi-A1合金となるため、電池電圧は、対極として金属リチウムを単独で用いた場合に比べて約0.4V低下した値となって安定した。

【0056】この様にして作製した電池を、以下、それぞれの使用した作用極の活物質a, rに対応し、電池A, Rと略記する。これらの電池A及びRを0.4mAの定電流で、充電(電解液中から作用極にリチウムイオンが吸収される電池反応をする電流方向)の終止電圧-0.4V、放電(作用極から電解液中へリチウムイオンが放出される電池反応をする電流方向)の終止電圧2.5Vの条件で充放電サイクルを行ったときの3サイクル目の充電特性を図2に、放電特性を図3に示した。又、同じ定電流で、充電の終止電圧が-0.8V、放電の終止電圧が2.5Vの条件で充放電サイクルを行ったときの3サイクル目の充電特性を図4に、放電特性を図5に、更にサイクル特性を図6に示した。尚、充放電サイクルは充電からスタートした。又、これらの充放電サイクルの後、充電状態及び放電状態にした電池を分解し顕微鏡で観察したところ、作用極上にリチウムメタルの析出は見られず、作用極の充放電反応は実質的に活物質の反応によることが確認された。

【0057】図2~6から明らかな様に、本発明による電池Aは比較電池Rに比べ、充放電容量が著しく大きく、充放電の可逆領域が著しく拡大することが分かる。又、全充放電領域に渡って充電と放電の作動電圧の差が著しく小さくなっている、電池の分極(内部抵抗)が著

しく小さく、大電流充放電が容易なことが分かる。更に、充放電の繰り返しによる放電容量の低下(サイクル劣化)が著しく小さい。これは、上述の様に本発明に依る電池Aの作用極の活物質であるリチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩に於いては、ケイ素原子を中心に酸素原子が4個結合した四面体が連なった骨格構造を有しており、この構造中のリチウムイオンの移動度が高く、且つ、リチウムイオンを吸蔵できるサイトが非常に多いためリチウムイオンの吸蔵放出が容易である為と推定される。

【0058】(実施例2) 実施例1の活物質aの代わりに、市販の試葉特級グレイドの二酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>(沈降性無水ケイ酸)を粒径53μm以下に粉碎整粒したものを作用極の活物質(活物質bと略記)として用いた。この活物質bと、導電剤として実施例1で用いたのと同じグラファイトを、結着剤として実施例1で用いたのと同じ架橋型アクリル酸樹脂等を重量比30:65:5の割合で混合して作用極合剤とし、次にこの作用極合剤をステンレス鋼製のネットからなる作用極集電体6と共に2ton/cm<sup>2</sup>で直径15mm厚さ0.5mmのペレットに加圧成形した後、200°Cで10時間減圧加熱乾燥したものを作用極とした。この様にして作製した作用極を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして同様な電池Bを作製した。

【0059】この様にして得られた電池Bについても実施例1と同様な充放電サイクル試験を行った。この時の結果を実施例1と同様に、図2~6に併記して示した。図から明らかな様に、本実施例の電池Bは、実施例1の本発明に依る電池Aと同様に優れた充放電特性を有することが判る。即ち、充電に依って対極のLi-A1合金から電解液中にリチウムイオンが放出され、このリチウムイオンが電解液中を移動して活物質bと電極反応し、活物質bに電気化学的にリチウムイオンが吸蔵されリチウムを含有するケイ素の酸化物が生成する。次に放電に際しては、この酸化物からリチウムイオンが電解液中に放出され、電解液中を移動して対極のLi-A1合金中に吸蔵されることに依り安定に繰り返し充放電できる。ここで、活物質bは1回目の充電によりリチウムを含有するケイ素の酸化物が生成した後は、その後の放電-充電40のサイクルに於て、完全放電時以外にはリチウムを含有するケイ素の酸化物を形成している。

【0060】(実施例3) 本実施例は、実施例1の活物質aの代わりに下記の様にして合成した活物質(活物質cと略記)を用いた場合であり、作用極の活物質以外は、すべて実施例1と同様にして同様な電池Cを作製した。

【0061】本実施例の活物質cを次の様にして合成した。水酸化リチウムLiOH·H<sub>2</sub>Oと二酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>と五酸化バナジウムV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とをLi:S<sub>i</sub>:V=2:0.9:0.1のモル比で乳鉢を用いて十分混合

した後、この混合物を大気中  $1000^{\circ}\text{C}$  の温度で 12 時間加熱処理した。冷却後、得られた生成物を粒径  $53 \mu\text{m}$  以下に粉碎整粒したものを本実施例の活物質 c として用いた。

【0062】この様にして得られた電池 C についても実施例 1 と同様な充放電サイクル試験を行った。この時の結果を実施例 1 及び 2 と同様に、図 2~6 に併記して示した。図から明かな様に、本実施例の電池 C は、実施例 1 及び 2 の本発明に依る電池 A 及び B と同様に優れた充放電特性を有することが判る。

【0063】又、本発明に依る電池 A、B 及び C の活物質 a、b 及び c は対極の Li-A1 合金電極に対して  $-0.4 \sim +0.6\text{ V}$  (金属リチウムに対して約  $0 \sim 1\text{ V}$  に対応する) の卑な電位領域の充放電容量が著しく大きいことから、非水電解質二次電池の負極活物質として優れていることが判る。特に、メタケイ酸塩を出発物質として用いた実施例 1 の活物質 a は卑な電位領域での充放電容量がより大きく、かつより卑な電位を有しており、負極活物質として特に優れている。

【0064】(実施例 4) 作用極 5 を次の様にして作製した。後述の組成数  $\text{SiO}_y$  (但し、 $0 \leq y$ ) で表されるケイ素の酸化物又はケイ素  $\text{Si}$  を自動乳鉢により粒径  $53 \mu\text{m}$  以下に粉碎整粒したものを作極の活物質として用いた。これらの活物質に導電剤として実施例 1 で用いたものと同じグラファイトを、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂等を重量比  $6.5 : 20 : 1.5$  の割合で混合して作用極合剤とした。次に、この作用極合剤を  $2\text{t} \cdot \text{o.n} / \text{cm}^2$  で直径  $1.5\text{ mm}$  厚さ  $0.3\text{ mm}$  のペレットに加圧成形して作用極 5 を作製した。その後、この様にして得られた作用極 5 を炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる作用極集電体 6 を用いて作用極ケース 7 に接着し一体化した後、 $200^{\circ}\text{C}$  で 10 時間減圧加熱乾燥したものを用いて上述のコイン形電池を作製した。

【0065】作用極の活物質としては、上記の組成数  $\text{SiO}_y$  におけるケイ素原子数に対する酸素原子数の比  $y$  が  $2 \sim 0$  の次の 3 種のものを用いて比較した。即ち、

(b 1)  $y = 2$  に相当する二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  (実施例 1 で用いたものと同じ市販の特級グレイド沈降性無水ケイ酸、非晶質構造)、(d 1)  $y = 1$  に相当する一酸化ケイ素  $\text{SiO}$  (市販特級グレイド、非晶質構造)、

(e)  $y = 0$  に相当する単体のケイ素  $\text{Si}$  (市販特級グレイド) の 3 種である。

【0066】電解液はプロピレンカーボネートとエチレンカーボネート及び 1, 2-ジメトキシエタンの体積比  $1 : 1 : 2$  混合溶媒に過塩素酸リチウム  $\text{LiClO}_4$  を  $1\text{ mol/L}$  溶解したものを用いた。この様にして作製された電池は、室温で 1 週間放置エージングされた後、後述の充放電試験が行われた。このエージングによって、対極のリチウム-アルミニウム積層電極は電池内で非水

電解液に触れることにより十分合金化が進行し、リチウムフォイルは実質的に全て Li-A1 合金となるため、電池電圧は、対極として金属リチウムを単独で用いた場合に比べて約  $0.4\text{ V}$  低下した値となって安定した。

【0067】この様にして作製した電池を、以下、それぞれの使用した作用極の活物質 b 1, d 1, e に対応し、電池 B 1, D 1, E と略記する。これらの電池 B 1, D 1 及び E を  $1\text{ mA}$  の定電流で、充電(電解質中から作用極にリチウムイオンが吸収される電池反応をする

10 電流方向) の終止電圧  $-0.4\text{ V}$ 、放電(作用極から電解質中へリチウムイオンが放出される電池反応をする電流方向) の終止電圧  $2.5\text{ V}$  の条件で充放電サイクルを行ったときの 1 サイクル目の充電特性を図 7 に、放電特性を図 8 に示した。尚、充放電サイクルは充電からスタートした。

【0068】図 7 及び図 8 から明らかな様に、組成式  $\text{SiO}_y$  で表されるケイ素の酸化物を活物質とする作用極を用いた電池において、ケイ素原子数に対する酸素原子数の比  $y$  が  $2$  及び  $0$  に相当する電池 B 1 及び電池 E に比べ、 $y$  として中間の値  $0 < y < 2$  を有する電池 D 1 の充放電容量が著しく大きく、充放電の可逆領域が著しく拡大することが分かる。又、全充放電領域に渡って充電と放電の作動電圧の差が著しく小さくなっている、電池の分極(内部抵抗) が著しく小さく、大電流充放電が容易なことが分かる。特に、対極の Li-A1 合金電極に対して  $-0.4 \sim +0.6\text{ V}$  (金属リチウムに対して約  $0 \sim 1\text{ V}$  に対応する) の様な卑な電位領域の充放電容量が著しく大きいことから、非水電解質二次電池の負極活物質として特に優れていることが分かる。

【0069】即ち、充電に依って対極の Li-A1 合金から電解質中にリチウムイオンが放出され、このリチウムイオンが電解質中を移動して作用極の活物質  $\text{SiO}_y$  と電極反応し、活物質  $\text{SiO}_y$  に電気化学的にリチウムイオンが吸収されリチウムを含有するケイ素の酸化物  $\text{Li}_x \text{SiO}_y$  が生成する。次に放電に際しては、この酸化物  $\text{Li}_x \text{SiO}_y$  からリチウムイオンが電解質中に放出され、電解質中を移動して対極の Li-A1 合金中に吸収されることに依り安定に繰り返し充放電できる。ここで、活物質  $\text{SiO}_y$  は 1 回目の充電によりリチウムを含有するケイ素の酸化物  $\text{Li}_x \text{SiO}_y$  が生成した後は、その後の放電-充電のサイクルに於て、完全放電時以外にはリチウムを含有するケイ素の酸化物  $\text{Li}_{x'} \text{SiO}_y$  を形成している。この様なりチウムを含有するケイ素の酸化物  $\text{Li}_x \text{SiO}_y$  において、リチウムを完全に放出した状態の酸化物  $\text{SiO}_y$  (完全放電状態) のケイ素原子数に対する酸素原子数の比  $y$  が二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  とケイ素単体  $\text{Si}$  との中間の値  $0 < y < 2$  を有する低級酸化物の場合に特に充放電特性が優れていることが分かる。又、非晶質構造のものが優れた充放電特性を示すことが分かる。

【0070】これは、上述の様にケイ素原子数に対する酸素原子数の比yが $0 < y < 2$ の値を有するケイ素の低級酸化物 $\text{SiO}_y$ は、ケイ素原子と酸素原子の結合の他に、ケイ素原子どうしの結合を有する骨格構造を形成しており、安定な非晶質構造をとり易く、この様な構造中のリチウムイオンの移動度が高く、且つ、リチウムイオンを吸蔵できるサイトが非常に多いためリチウムイオンの吸蔵放出が容易である為と推定される。

【0071】(実施例5) 本実施例は、実施例4の作用極の活物質の代わりに下記の様にして合成した活物質

(活物質fと略記) を用いた場合であり、作用極の活物質以外は、すべて実施例4と同様にして同様な電池Fを作製した。

【0072】本実施例の活物質を次の様にして合成した。水酸化リチウム $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と実施例4で用いたものと同じ一酸化ケイ素 $\text{SiO}$ とを $\text{Li} : \text{Si} = 1 : 1$ のモル比で乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を窒素気流中 $700^\circ\text{C}$ の温度で12時間加熱処理した。冷却後、得られた生成物を粒径 $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒したものを本実施例の活物質fとして用いた。この様にして得られた活物質fは、 $\text{LiSiO}_{1.5}$ の平均組成を有し、ケイ素原子数に対する酸素原子数の比yが1.5であり、予め構造中にリチウムを含有するケイ素の低級酸化物である。

【0073】この様にして得られた電池Fについても実施例4と同様な充放電サイクル試験を行った。この時の結果を実施例4と同様に、図7～8に併記して示した。図から明かな様に、本実施例の電池Fは、実施例4のケイ素原子数に対する酸素原子数の比yが2であるケイ素の酸化物 $\text{SiO}_2$ を用いた電池B1と比較して充放電容量が大きく充放電特性が優れているが、yが1であるケイ素の低級酸化物 $\text{SiO}$ を用いた電池D1に比べれば充放電容量が小さく充放電特性が劣っている。このことからケイ素原子数に対する酸素原子数の比yとしては、 $0 < y < 1.5$ が特に優れていることが分かる。

【0074】(実施例6) 本実施例では実施例4で用いたものと同じ一酸化ケイ素 $\text{SiO}$ を粒径 $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒したものを作極の活物質として用いた。この\*

\*活物質と、導電剤として実施例4で用いたのと同じグラファイトを、結着剤として実施例4で用いたのと同じ架橋型アクリル酸樹脂等を重量比 $30 : 55 : 15$ の割合で混合して作用極合剂とし、次にこの作用極合剂 $9.5\text{ mg}$ を $2\text{ ton/cm}^2$ で直径 $15\text{ mm}$ 厚さ $0.3\text{ mm}$ のペレットに加圧成形して作用極を得た。この様にして作製した作用極を用いた以外は、全て実施例4と同様にして同様な電池D2を作製した。

【0075】この様にして得られた電池D2についても実施例4と同様に $1\text{ mA}$ の定電流で、充電の終止電圧 $-0.4\text{ V}$ 、放電の終止電圧 $2.5\text{ V}$ の条件で充放電サイクル試験を行った。この時の3サイクル目の充放電特性を図9に、又サイクル特性を図10に示した。

【0076】図から明かな様に、3サイクル目の充放電容量は活物質 $\text{SiO}$ の $1\text{ g}$ 当たり $1100\text{ mAh/g}$ 以上の高容量であり、且つ作動電圧が $\text{Li}-\text{Al合金電極}$ に対して $0.6\text{ V}$ (金属リチウムに対して約 $1\text{ V}$ に対応する)以下の卑な領域が大半を占めており、更に充放電の繰り返しによる放電容量の低化(サイクル劣化)が小さく、非水電解質二次電池の負極活物質として特に優れていることが分かる。

【0077】(実施例7) 充放電時のガス発生の様子を、各種非水電解液の場合について観察した。三極式のガラス製電気化学セルを用い、対極及び参照極はリチウムメタルとした。また、作用極は次のように作製した。粒径 $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒した一酸化ケイ素(SiO)と、これに導電剤としてグラファイトと、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂等を重量比 $65 : 20 : 15$ の割合で混合して作用極合剂とし、 $2\text{ ton/cm}^2$ で直径 $15\text{ mm}$ 厚さ $0.3\text{ mm}$ のペレットに加圧成形した後、 $200^\circ\text{C}$ で10時間真空乾燥したものを作極とした。電解液は表1に示した6種類を用いて比較した。

【0078】 $\text{SiO}$ は $\text{Li}^+$ を含んだ電解液中で、電気化学的に $\text{Li}^+$ イオンをインターカレート及びデインターナークレートし、下記の式に示す反応をすると考えられる。

【0079】

【化2】



【0080】この様なセルで、サイクリックボルタモグラム(CV)を測定しながら、作用極表面からのガス発生の様子を観察した。CVの電圧範囲は $0 \sim 3\text{ V}$ (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )で、スキャン速度は $10\text{ mV/s}$ で、

数回のスキャンを行った。上記のような測定で得られたガス発生の様子を表1に示す。

【0081】

【表1】

電解液		ガス発生の様子
溶媒 (カッコ内は体積比)	電解質 (1モル/l)	
PC	LiClO <sub>4</sub>	×
PC-DME (1:1)	LiClO <sub>4</sub>	×
PC-EC-DME (1:1:2)	LiClO <sub>4</sub>	△
EC-DME (1:1)	LiClO <sub>4</sub>	△
EC-DEC (1:1)	LiClO <sub>4</sub>	○
EC-DEC (1:1)	LiPF <sub>6</sub>	○

(カッコ内は体積混合比) ○・・・ガス発生 無  
 △・・・ガス発生 極少  
 ×・・・ガス発生 多

【0082】表1から、電解液中にECを加える事でガスの発生を著しく抑制する事ができ、またECにさらにDECを加える事でほぼ完全にガス発生を抑制できる事が明らかになった。

(実施例8) 本実施例は、図1に示すコイン形電池を用いて、本発明に依る非水電解質二次電池の負極活性物質の、非水電解液の違いに依る充放電サイクル特性の差を比較評価したものである。作用極5及び電解液を下記の様にし、対極3のリチウムーアルミニウム積層電極の厚さを1.5倍にした他は、全て実施例4と同様にして同様な電池を作製した。作用極5は、次のようにして作製した。粒径53μm以下に粉碎整粒した一酸化ケイ素(SiO)と、これに導電剤としてグラファイトと、接着剤として架橋型アクリル酸樹脂等を重量比30:5.5:1.5の割合で混合して作用極合剤とし、2ton/cm<sup>2</sup>で直径15mm厚さ0.15mmのペレットに加圧成形して作用極5を得た。

【0083】電解液は、次の4種のものを用いて比較した。即ち、(g) PCとDMEの体積比1:1混合溶媒にLiClO<sub>4</sub>を1モル/l溶解したもの、(h) ECとDMEの体積比1:1混合溶媒にLiClO<sub>4</sub>を1モル/l溶解したもの、(i) ECとDECの体積比1:

1混合溶媒にLiClO<sub>4</sub>を1モル/l溶解したもの、30 (j) ECとDECの体積比1:1混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/l溶解したもの、の4種である。この様にして作製した電池を、以下、それぞれの使用した電解液g, h, i, jに対応し、電池G, H, I, Jと略記する。

【0084】以上の一様に作製した電池を、実施例4と同様に1mAの定電流で、充電(作用極にリチウムイオンが吸収される電池反応をする電流方向)の終止電圧-0.4V、放電(作用極からリチウムイオンが放出される電池反応をする電流方向)の終止電圧2.5Vの条件40 で充放電サイクルを行ったときの5サイクル目の充電特性を図11に、放電特性を図12、1~10サイクルのサイクル特性を図13に示した。充放電サイクルは充電からスタートした。

【0085】図11~13から明らかなように、電解液中にECを含有することにより、充放電容量が大きくなり、容量ロスが減少し、充放電サイクル寿命も長くなつた。また、ECとDECで電解液の溶媒を構成した場合には、さらに良好な結果を得た。

【0086】(実施例9) 図14は、本発明に依る非水電解質二次電池の一例を示すコイン型電池の断面図であ

る。図において、11は負極端子を兼ねる負極ケースであり、外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の板を絞り加工したものである。13は、後述の本発明に依る負極活物質を用いて構成された負極であり、炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる負極集電体12により負極ケース11に接着されている。17は外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の正極ケースであり、正極端子を兼ねている。15は後述の本発明に依る正極活物質を用いて構成された正極であり、炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる正極集電体16により正極ケース17に接着されている。14はポリプロピレンの多孔質フィルムからなるセパレータであり、電解液が含浸されている。18はポリプロピレンを主体とするガスケットであり、負極ケース11と正極ケース17の間に介在し、負極と正極との間の電気的絶縁性を保つと共に、正極ケース開口縁が内側に折り曲げられカシメられることに依って、電池内容物を密封、封止している。電解液はプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの体積比1:1:2混合溶媒に過塩素酸リチウムLiClO<sub>4</sub>を1モル/1溶解したものを用いた。電池の大きさは、外径20mm、厚さ1.6mmであった。

【0087】負極13は次の様にして作製した。市販の純度99.9%の一酸化ケイ素SiOを自動乳鉢に依り粒径53μm以下に粉碎整粒したものを本発明に依る負極活物質とし、これに導電剤としてグラファイトを、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂等を重量比65:20:15の割合で混合して負極合剤とし、次にこの負極合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径15mm、厚さが0.19mmのペレットに加圧成形した後、200°Cで10時間減圧加熱乾燥したものを負極とした。

【0088】正極15は次の様にして作製した。水酸化リチウムLiOH·H<sub>2</sub>Oと炭酸コバルトCoCO<sub>3</sub>とをLi:Coのモル比が1:1となる様に秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を大気中850°Cの温度で12時間加熱焼成し、冷却後、粒径53μm以下に粉碎整粒した。この焼成、粉碎整粒を2回繰り返して本実施例の正極活物質LiCoO<sub>2</sub>を合成した。

【0089】この生成物を正極活物質とし、これに導電剤としてグラファイトを、結着剤としてフッ素樹脂等を重量比80:15:5の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径16.2mm厚さ0.71mmのペレットに加圧成形した後、100°Cで10時間減圧加熱乾燥したものを正極とした。

【0090】この様にして作製された電池(電池Kとする)は、室温で1週間放置エージングされた後、後述の充放電試験が行われた。この電池Kを1mAの定電流で、充電の終止電圧4.4V、放電の終止電圧2.0Vの条件で充放電サイクルを行ったときの1サイクル目と2サイクル目の充放電特性を図15に、サイクル特性を

図16に示した。尚、充放電サイクルは充電からスタートした。

【0091】この電池Kは、充電に依って正極活物質から電解液中にリチウムイオンが放出され、このリチウムイオンが電解液中を移動して負極活物質と電極反応し、負極活物質に電気化学的にリチウムイオンが吸蔵されリチウムとケイ素の複合酸化物Li<sub>x</sub>SiOが生成する。次に、放電に際しては負極のリチウムとケイ素の該複合酸化物からリチウムイオンが電解液中に放出され、電解

10 液中を移動して正極活物質に吸蔵されることに依り安定に繰り返し充放電できる。ここで、負極活物質は1回目の充電によりリチウムを含有する複合酸化物Li<sub>x</sub>SiOを生成した後は、その後の放電-充電のサイクルに於ては、完全放電時以外にはリチウムを含有するケイ素の複合酸化物Li<sub>x'</sub>SiOを形成している。

【0092】図15~16から明らかな様に、本発明による電池Kは、充放電容量が著しく大きいことが分かる。又、充電容量に対する放電容量(充放電効率)の低下は、1サイクル目以外では著しく小さく、充放電の繰り返しによる放電容量の低下(サイクル劣化)も小さい。更に、全充放電領域に渡って充電と放電の作動電圧の差が著しく小さく、電池の分極(内部抵抗)が著しく小さく、大電流充放電が容易なことが分かる。

【0093】尚、1サイクル目の充電容量に対する1サイクル目の放電容量の低下(初期ロス)がやや大きい原因は、1サイクル目の充電に於いて、負極活物質に電気化学的にリチウムイオンが吸蔵される際に、負極合剤に導電剤として加えたグラファイトや結着剤等とLiとの間で発生する副反応が主原因であり、又、負極活物質の30 SiOに吸蔵され、放電時に放出されないで残存するLiが存在するためと考えられる。

【0094】(実施例10)本実施例では、実施例9の負極13及び正極15の代わりに下記のようにして作製した負極23及び正極25を用いた以外は、全て実施例9と同様にして同様な電池Lを作製した。

【0095】負極23は次の様にして作製した。実施例9と同じ負極活物質、負極合剤を用いて、2ton/cm<sup>2</sup>で直径15mm、厚さが0.28mmのペレットに加圧成形して負極ペレットを得た。この負極ペレットを炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤から成る負極集電体12に依り負極ケース11に接着し、200°Cで10時間減圧加熱乾燥した後、この負極ペレットの上に所定厚みのリチウムフォイルを直径14mmに打ち抜いたものを圧着した。この様にして得られたリチウム-負極ペレット積層電極を負極として用いた。

【0096】正極25は次の様にして作製した。水酸化リチウムLiOH·H<sub>2</sub>Oと炭酸コバルトCoCO<sub>3</sub>と酸化ホウ素B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をLi:Co:Bのモル比が1:0.9:0.1となる様に秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を大気中850°Cの温度で12時

間加熱焼成し、冷却後、粒径 $5\text{--}3\ \mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒した。この焼成、粉碎整粒を2回繰り返して本発明に依る正極活物質 $\text{LiCo}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。

【0097】この生成物を正極活物質とし、これに導電剤としてグラファイトを、結着剤としてフッ素樹脂等を重量比80:15:5の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を $2\text{t o n/cm}^2$ で直径16.2mm厚さ0.52mmのペレットに加圧成形した後、100°Cで10時間減圧加熱乾燥したものを正極とした。

【0098】この様にして作製された電池（以下、電池Lと略記）は、室温で1週間放置エージングされた後、後述の充放電試験が行われた。このエージングによって、負極23のリチウムー負極ペレット積層電極は電池内で非水電解液に触れることにより自発的に反応し、リチウムフォイルは実質的に全て負極合剤に電気化学的に吸収された。

【0099】この様にして得られた電池Lについても、実施例9と同様に1mAの定電流で充電の終止電圧4.4V、放電の終止電圧2.0Vの条件で充放電サイクル試験を行った。この時の1サイクル目と2サイクル目の充放電特性を図17に、サイクル特性を図18に示した。

【0100】図から明かな様に、本実施例の電池Lは、実施例9の電池Kに比べ著しく優れた充放電特性を有することが判る。特に、1サイクル目の充電容量に対する1サイクル目の放電容量の低下（初期ロス）がほとんど無く、実施例9の電池Kと比較して著しく改善されていることが判る。これは、充放電に伴って発生するリチウムイオンと導電剤や結着剤等との副反応や充電時に $\text{SiO}_4$ へ吸収され放電時に放出されないで残存するリチウム等々に相当する量のリチウムを、予め負極合剤に積層して電池を組立て、電池組立後、電池内でこの積層電極が電解液に触れることにより自発的にこのリチウムが負極合剤と反応し吸収される様にしたため、その後の充放電時の負極におけるリチウムのロスが発生しないためである。

【0101】又、正極活物質としてホウ素を含有する複合酸化物を用いたことにより、サイクル劣化が著しく改善されていることが判る。

（実施例11）本実施例は、実施例10の正極活物質及び電解液の代わりに、下記の正極活物質及び電解液を用いた場合である。正極活物質と電解液以外は全て実施例10と同様にして同様な電池を作製した。

【0102】本実施例の正極活物質を次の様にして作製した。水酸化リチウム $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と炭酸コバルト $\text{CoCO}_3$ と二酸化ケイ素 $\text{SiO}_2$ を $\text{Li:Co:Si}$ のモル比が1:0.9:0.1となる様に秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を大気中850°Cの温度で12時間加熱焼成し、冷却後、粒径 $5\text{--}3\ \mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒した。この焼成、粉碎整粒を2回繰り返し

て $\text{LiCo}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_2$ の近似組成を有する層状構造の複合酸化物を得た。これを本発明による正極活物質として用いた。

【0103】電解液は、ECとDECの体積比1:1混合溶媒にLiPF6を1モル/1溶解したもの用いた。この様にして得られた電池（電池Mと略記）についても、実施例9、10と同様に1mAの定電流で充電の終止電圧4.4V、放電の終止電圧2.0Vの条件で充放電サイクル試験を行った。この時の1サイクル目と2サイクル目の充放電特性を図19に、サイクル特性を図20に示した。

【0104】図から明かな様に、本実施例の電池Mは、実施例10の電池Lに比べ更に優れた充放電特性を有することが判る。即ち、正極活物質としてケイ素を含有する複合酸化物を用いたことにより、ホウ素を含有する複合酸化物を用いた電池Lと同等の充放電容量が得られると共に、電解質溶媒としてECとDECから成る混合溶媒を用いたことに依り、PCを含有しDECを含まない電解質溶媒を用いた電池Lに比べサイクル劣化が著しく改善されていることが判る。

【0105】（実施例12）実施例11の電解液の代わりに、ECとDMCの体積比1:1混合溶媒にLiPF6を1モル/1溶解したものを用いた。電解液以外は全て実施例11と同様にして同様な電池Nを作製した。

【0106】この様にして得られた電池Nの1kHz、1mAの交流法で測定した内部抵抗は $6\ \Omega$ であり、実施例11の電池Mの場合の $11\ \Omega$ に比べて半減した。この電池Nについても、実施例11と同様な充放電サイクル試験を行ったところ、電池Mに比べ各サイクル毎の充放電容量が約20%増加し、且つ充放電の繰り返しに依る放電容量の低下（サイクル劣化）は、電池Mとほぼ同様な水準であった。即ち、電解質溶媒としてECとDMCの混合溶媒を用いた場合には、ECとDECの混合溶媒を用いた場合以上に優れた充放電特性が得られる。

### 【0107】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明は、非水電解質二次電池の負極活物質として、リチウムを含有するケイ素の酸化物もしくはケイ酸塩から成る新規な活物質を用いたものであり、該負極活物質はリチウム基準極（金属リチウム）に対し0~1Vの卑な電位領域に於て、充放電により可逆的にリチウムイオンを吸収放出出来る量即ち充放電容量が著しく大きく、かつ充放電の分極が小さいため、高電圧・高エネルギー密度で且つ大電流での充放電特性が優れた二次電池を得ることが出来る。又、過充電過放電による不可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命の長い二次電池を得ることが出来る。

【0108】特に、リチウムを含有するケイ素の低級酸化物 $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ （但し、 $x \geq 0$ 、 $2 > y > 0$ ）を用いた場合に、充放電容量が特に大きく、且つ充放電の分

極が小さく、大電流充放電が容易であり特に優れてい  
る。又、これらの負極活物質と共に、正極活物質としてケイ素及び／又はホウ素を含有する層状構造の複合酸化物Li<sub>a</sub>M<sub>b</sub>L<sub>c</sub>O<sub>2</sub>を用いて二次電池を構成する事により、約4Vの高い作動電圧を有し、且つより高エネルギー密度で充放電特性が優れ、しかも過充電過放電による劣化が小さくサイクル寿命の長い二次電池が得られる。

【0109】更に、これらの負極活物質と共に、電解質としてエチレンカーボネートを含有する非水電解質を用いることに依り、特にサイクル寿命が長く、信頼性の高い二次電池が得られる等々優れた効果を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において負極活物質の比較評価に用いた電池の構造の一例を示した説明図である。

【図2】本発明による電池と従来電池の負極活物質の3サイクル目の充電特性の比較を示した説明図である。

【図3】本発明による電池と従来電池の負極活物質の3サイクル目の放電特性の比較を示した説明図である。

【図4】本発明による電池と従来電池の負極活物質の3サイクル目の充電特性の比較を示した説明図である。

【図5】本発明による電池と従来電池の負極活物質の3サイクル目の放電特性の比較を示した説明図である。

【図6】本発明による電池と従来電池の負極活物質のサイクル特性の比較を示した説明図である。

【図7】本発明による電池の各種負極活物質の1サイクル目の充電特性の比較を示した説明図である。

【図8】本発明による電池の各種負極活物質の1サイクル目の放電特性の比較を示した説明図である。

【図9】本発明による電池の負極活物質の3サイクル目の充放電特性を示した説明図である。

【図10】本発明による電池の負極活物質のサイクル特性を示した説明図である。

【図11】本発明による電池の負極活物質の各種電解質中の5サイクル目の充電特性の比較を示した説明図である。

【図12】本発明による電池の負極活物質の各種電解質中の5サイクル目の放電特性の比較を示した説明図である。

【図13】本発明による電池の負極活物質の各種電解質中のサイクル特性の比較を示した説明図である。

【図14】本発明において実施した電池の構造の一例を示した説明図である。

【図15】本発明による電池の1サイクル目と2サイクル目の充放電特性を示した説明図である。

【図16】本発明による電池のサイクル特性を示した説明図である。

【図17】本発明による電池の1サイクル目と2サイクル目の充放電特性を示した説明図である。

【図18】本発明による電池のサイクル特性を示した説明図である。

【図19】本発明による電池の1サイクル目と2サイクル目の充放電特性を示した説明図である。

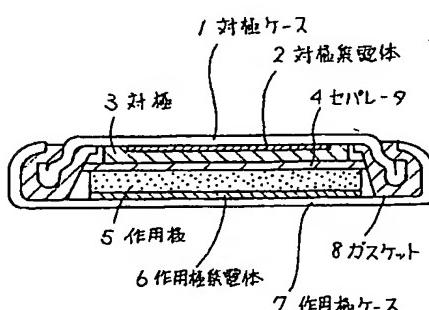
【図20】本発明による電池のサイクル特性を示した説明図である。

#### 20 【符号の説明】

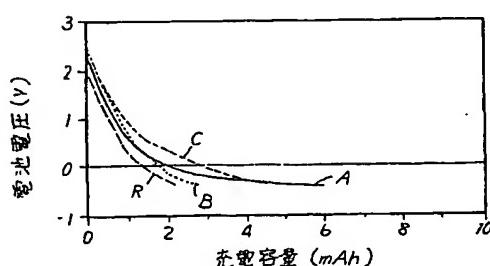
- 1 対極ケース
- 2 対極集電体
- 3 対極
- 4、14 セパレータ
- 5 作用極
- 6 作用極集電体
- 7 作用極ケース
- 8 ガスケット

- 30 11 負極ケース
- 12 負極集電体
- 13 負極
- 15 正極
- 16 正極集電体
- 17 正極ケース

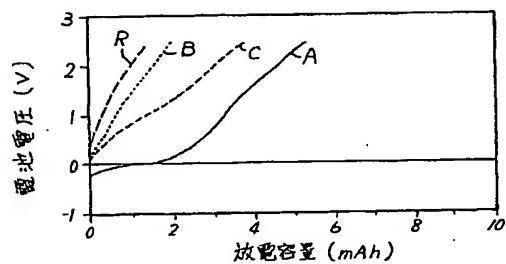
【図1】



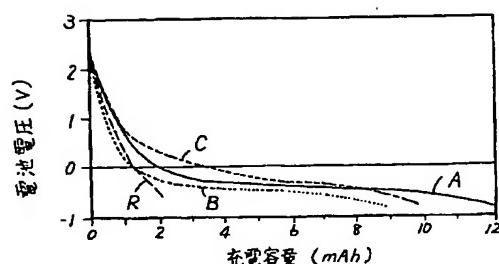
【図2】



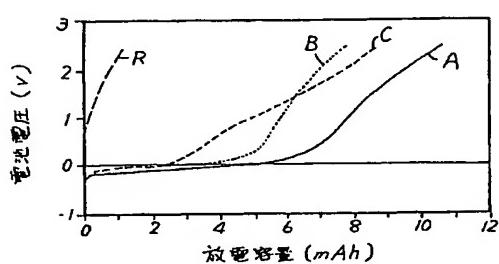
【図3】



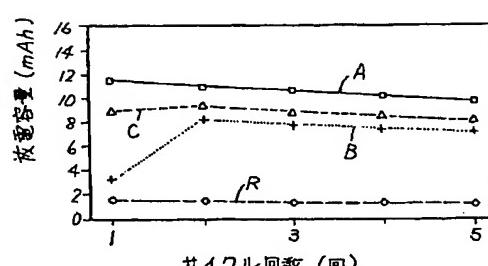
【図4】



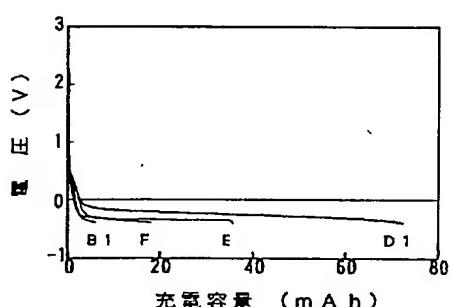
【図5】



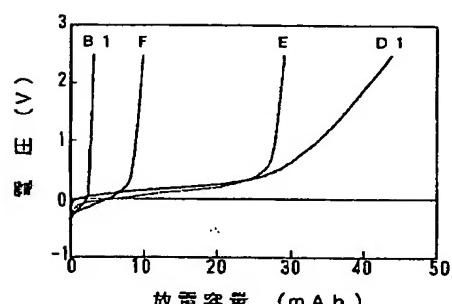
【図6】



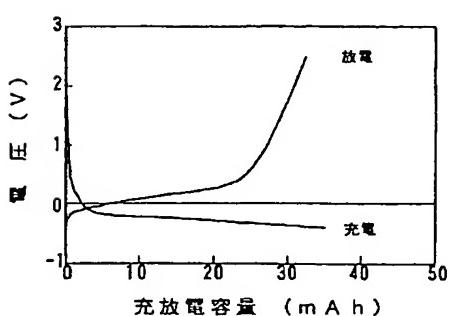
【図7】



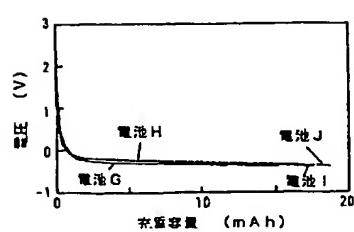
【図8】



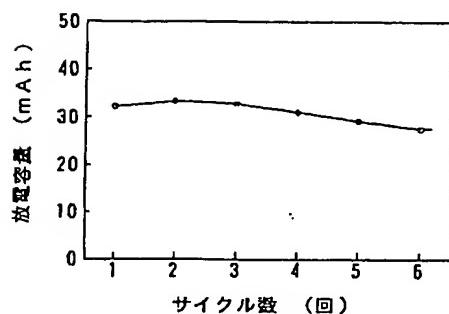
【図9】



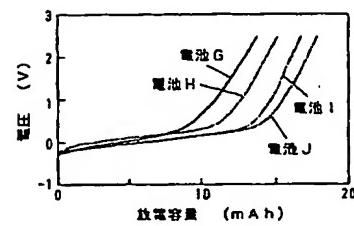
【図11】



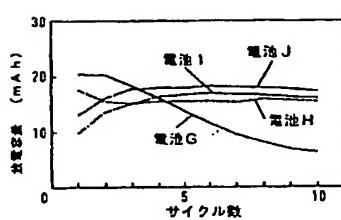
【図10】



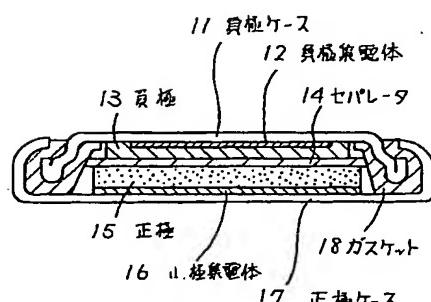
【図12】



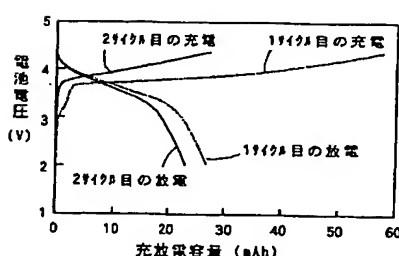
【図13】



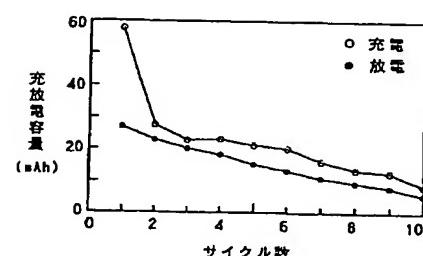
【図14】



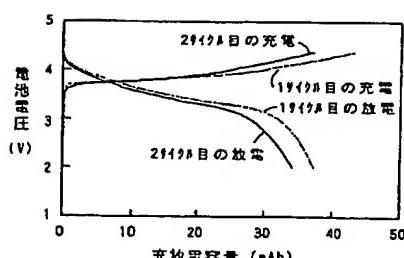
【図15】



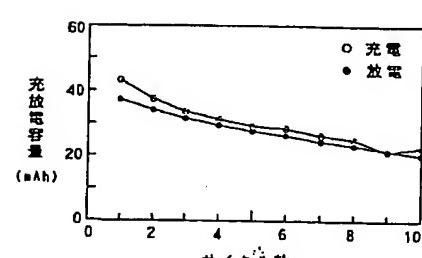
【図16】



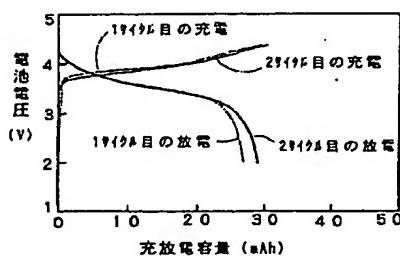
【図17】



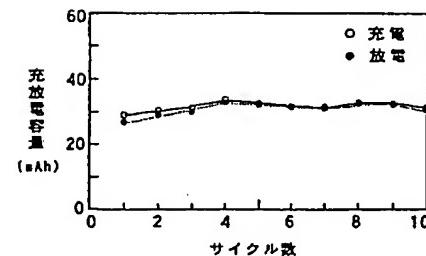
【図18】



【図19】



【図20】



## フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平4-265179  
 (32) 優先日 平成4年10月2日(1992. 10. 2)  
 (33) 優先権主張国 日本(J P)  
 (31) 優先権主張番号 特願平4-202383  
 (32) 優先日 平成4年7月29日(1992. 7. 29)  
 (33) 優先権主張国 日本(J P)  
 (72) 発明者 岩崎 文晴  
     東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイ  
     コー電子工業株式会社内  
 (72) 発明者 矢作 誠治  
     東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイ  
     コー電子工業株式会社内

(72) 発明者 坂田 明史  
     東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイ  
     コー電子工業株式会社内  
 (72) 発明者 酒井 次夫  
     宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1  
     号 セイコー電子部品株式会社内

(56) 参考文献 特開 平5-74463 (J P, A)  
           特開 平4-329269 (J P, A)  
 (58) 調査した分野(Int.Cl.7, DB名)  
     H01M 4/58  
     H01M 4/02  
     H01M 10/40